

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 1 月 31 日 (31.01.2002)

PCT

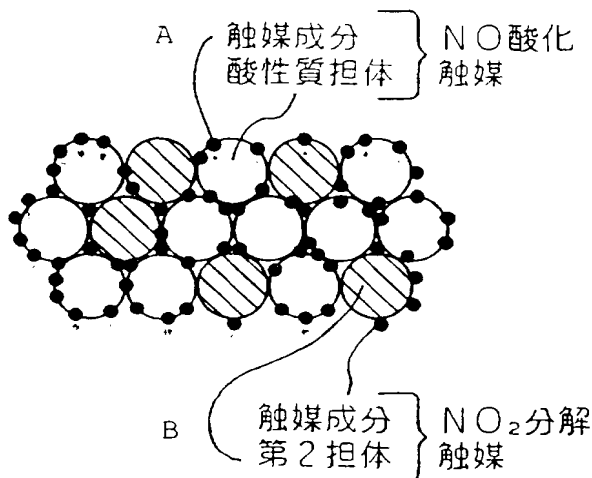
(10) 国際公開番号
WO 02/07879 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/64, 23.89, B01D 53/94, F01N 3/02, 3.10 KAISHA) [JP JP]: 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06351 (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 竹島伸一 (TAKESHIMA, Shinichi) [JP JP], 山下哲也 (YAMASHITA, Tetsuya) [JP JP]: 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 23 日 (23.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.): 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (30) 優先権データ: 特願2000-227577 2000 年 7 月 24 日 (24.07.2000) JP (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

/続葉有/

(54) Title: PARTICULATE BURNING CATALYST

(54) 発明の名称: パティキュレート浄化触媒



(57) Abstract: A particulate burning catalyst capable of easily burning the particulates collected on a particulate filter of a diesel vehicle at a temperature extremely lower than before, characterized by comprising an NO oxidation catalyst formed of the catalyst components carried on the first acid carrier and an NO₂ decomposition catalyst formed of the catalyst components carried on a second carrier, wherein, desirably, the NO oxidation catalyst should be formed of a precious metal such as platinum carried on the first acid carrier such as tungstic acid, zirconia, and the NO₂ decomposition catalyst should be formed of the catalyst compositions selected from the group of transition metals carried on the second carrier such as titania, or the NO₂ decomposition catalyst should be formed of an alkali metal, at least one type of metal selected from alkaline earth metals, and a precious metal such as platinum carried on the second carrier such as titania.

WO 02/07879 A1

- A...CATALYST COMPOSITIONS
ACID CARRIER
NO OXIDATION CATALYST
- B...CATALYST COMPOSITIONS
SECOND CARRIER
NO₂ DECOMPOSITION CATALYST

/続葉有/



添付公開書類:
国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各W/Gazetteの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

ディーゼル車のパティキュレートフィルタ上に捕集されたパティキュレートを従来よりも格段に低い温度で容易に燃焼させることができるパティキュレート燃焼触媒を提供する。

その構成は、触媒成分が酸性質の第1担体に担持されてなるNO酸化触媒、及び触媒成分が第2担体に担持されてなるNO₂分解触媒を含んでなることを特徴とするパティキュレート燃焼触媒である。好ましくは、NO酸化触媒は、白金等の貴金属がタングステン酸／ジルコニアのような酸性質の第1担体に担持されてなり、NO₂分解触媒は、遷移金属の群から選択された触媒成分が、チタニア等の第2担体に担持されてなり、あるいは、NO₂分解触媒は、アルカリ金属とアルカリ土類から選択された少なくとも1種の金属と、白金等の貴金属がチタニア等の第2担体に担持されてなる。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J23/64, 23/89, B01D53/94, F01N3/02, 3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J21/00-37/36, B01D53/94, F01N3/02, 3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX EA	JP 2001-205109 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Par. Nos. [0004], [0015], [0016] (Family: none)	1, 2 3, 4
X A	JP 10-118454 A (Hino Motors, Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claims; Par. Nos. [0001], [0006], [0015] (Family: none)	1-3 4
Y A	US 4902487 A1 (Johnson Matthey, Inc.), 20 February, 1990 (20.02.90), Claims; column 2, line 68 to column 3, line 7 & EP 341832 A2 & JP 01-318715 A	1, 2 3, 4
Y A	JP 9-323039 A (Sekiyu Sangyo Kasseika Center), 16 December, 1997 (16.12.97), Par. No. [0011] (Family: none)	1, 2 3, 4
X	EP 1004347 A2 (Degussa-Hüls Aktiengesellschaft), 31 May, 2000 (31.05.00), Claims; Par. Nos. [0001], [0033], [0043]; working example & DE 19854794 A & JP 2000-157870 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15 October, 2001 (15.10.01)Date of mailing of the international search report
23 October, 2001 (23.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

11

11

11

11

PCT REQUEST

J734-PCT

Original (for **SUBMISSION**) - printed on 20.03.2002 11:29:42 AM

0 0-1	For receiving Office use only International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4 0-4-1	Form - PCT/RO/101 PCT Request Prepared using	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.07.2000)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	Japanese Patent Office (RO/JP)
0-7	Applicant's or agent's file reference	J734-PCT
I	Title of invention	PARTICULATE MATTER PURIFYING CATALYST
II	Applicant	
II-1	This person is:	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA
II-5	Address:	1, Toyota-cho Toyota-shi, Aichi 471-8571 Japan
II-6	State of nationality	JP
II-7	State of residence	JP
III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is:	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	TAKESHIMA, Shinichi
III-1-5	Address:	C/O TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA 1, Toyota-cho Toyota-shi, Aichi 471-8571 Japan
III-1-6	State of nationality	JP
III-1-7	State of residence	JP



1 1

PCT REQUEST

J734-PCT

Original (for SUBMISSION) - printed on 20.03.2002 11:29:42 AM

III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	YAMASHITA, Tetsuya
III-2-5	Address:	C/O TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA 1, Toyota-cho Toyota-shi, Aichi 471-8571 Japan
III-2-6	State of nationality	JP
III-2-7	State of residence	JP
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence	
	The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	ISHIDA, Takashi
IV-1-2	Address:	A. AOKI, ISHIDA & ASSOCIATES Toranomom 37 Mori Bldg., 5-1, Toranomom 3-chome Minato-ku, Tokyo 105-8423 Japan
IV-1-3	Telephone No.	03-5470-1900
IV-1-4	Facsimile No.	03-5470-1911
IV-2	Additional agent(s)	additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	TSURUTA, Junichi; FUKUMOTO, Tsumoru; NISHIYAMA, Masaya
V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	CN KR US



PCT REQUEST

J734-PCT

Original (for **SUBMISSION**) - printed on 20.03.2002 11:29:42 AM

V-5	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	24 July 2000 (24.07.2000)
VI-1-2	Number	2000-227577
VI-1-3	Country	JP
VI-2	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1
VII-1	International Searching Authority Chosen	Japanese Patent Office (JPO) (ISA/JP)
VIII	Check list	number of sheets electronic file(s) attached
VIII-1	Request	4 -
VIII-2	Description	14 -
VIII-3	Claims	1 -
VIII-4	Abstract	1 -
VIII-5	Drawings	2 -
VIII-7	TOTAL	22
	Accompanying items	paper document(s) attached electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓ -
VIII-16	PCT-EASY diskette	- diskette
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract	2a
VIII-19	Language of filing of the international application	Japanese
IX	Signature of applicant or agent	
IX-1	Name (LAST, First)	
IX-2	Capacity	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
------	--	--



PCT REQUEST

J734-PCT

Original (for **SUBMISSION**) - printed on 20.03.2002 11:29:42 AM

10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/JP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--



明 細 書

パティキュレート浄化触媒

技術分野

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれるスス状のパティキュレート（炭素質微粒子）を燃焼除去するための触媒に関する。

背景技術

ディーゼル機関から排出する排気ガスは、パティキュレートを含んでおり、局所大気汚染の主な原因の1つである。このパティキュレートの排出量の削減は、環境問題において早期に解決すべき重要な課題の1つとされている。

このパティキュレートの排出量の削減のため、ディーゼル機関の排気通路内にパティキュレートフィルタを配置して排気ガス中のパティキュレートを一旦捕集し、この捕集されたパティキュレートを着火・燃焼させる方式が鋭意検討されている。ところが、パティキュレートフィルタ上に捕集されたパティキュレートは、約600℃以上の高温にならないと着火せず、これに対して、ディーゼル機関の排気ガス温度は、通常600℃よりもかなり低く、したがって、排気ガスの流れの中でパティキュレートを燃焼除去するには、パティキュレートの着火温度を低くする必要がある。

ところで、従来より、パティキュレートフィルタ上に触媒を担持すればパティキュレートの着火温度が低下することが知られており、例えば、特公平7-106290号公報に、パティキュレートフィルタ上に白金族金属及びアルカリ土類金属酸化物の混合物を担持

させたパティキュレートフィルタが開示されている。このパティキュレートフィルタでは、約 350℃～400℃の比較的低温でパティキュレートが着火され、次いで連続的に燃焼せしめられる。

しかしながら、ディーゼル機関の実運転下の排気ガス温度は、350℃を下回る場合が多く、かかる約 350℃～400℃の着火温度では、パティキュレートが完全には燃焼除去されず、フィルタを通過する排気ガスの圧力損失が高くなり、燃費低下の障害が生じる。さらに、多量に残存したパティキュレートが一度に燃焼すると、約 800℃を上回る温度にパティキュレートフィルタが曝され、パティキュレートフィルタが早期に劣化するという問題が生じる。

したがって、本発明は、パティキュレートフィルタ上に捕集されたパティキュレートを従来よりも格段に低い温度で容易に酸化させることができるパティキュレート浄化触媒を提供することを目的とする。

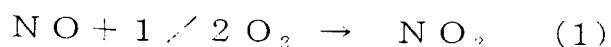
発明の開示

本発明の目的は、触媒成分が酸性質の第 1 担体に担持されてなる NO 酸化触媒、及び触媒成分が第 2 担体に担持されてなる NO₂ 分解触媒、を含んでなることを特徴とするパティキュレート浄化触媒によって達成される。

即ち、本発明は、NO 酸化触媒と NO₂ 分解触媒が共存する触媒であって、NO 酸化と NO₂ 分解の双方の触媒作用が組み合わされてパティキュレートの酸化を促進する触媒である。

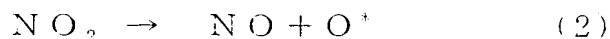
本発明の触媒の作用機構は、次のように考えられる。

NO 酸化触媒は次の反応を促進する。



NO₂ 分解触媒は次の反応を促進し、活性酸素 (O*) を放出す

る。



この活性酸素は、パティキュレートを酸化する活性が極めて高い。

ここで、活性酸素は、下記の O_2 解離反応によっても生じる。



しかし、この(3)式の反応速度は、約 300°C を下回る温度では上記(2)式の反応速度に比較して格段に小さい。したがって、ディーゼル機関の排気ガス中の NO は O_2 に比べて微少濃度であるものの、上記(1)と(2)の反応を促進することが、パティキュレートの燃焼を促進するのに効果的である。

本発明の白金等の触媒成分が酸性質担体に担持されて構成される NO 酸化触媒は、上記(1)の反応を著しく促進させることができる。この理由は、触媒成分が酸性質担体の上に存在するためであり、即ち、酸性質担体の作用により白金等の触媒成分が酸性条件に曝されるため、酸化されて生じた酸性の NO_2 が、触媒成分から脱離することが容易なためと考えられる。

したがって、 NO 酸化触媒から反応(1)によって多量の NO_2 が供給され、次いで NO_2 分解触媒触媒が反応(2)によって NO_2 から活性酸素を生成させることで、排気ガスの含まれる NO から効率的に多量の活性酸素を供給することができ、約 300°C を下回る排気ガス温度であっても、パティキュレートを高い速度で酸化させることが可能となる。

なお、本発明者は、パティキュレートの酸化機構について次のように考える。パティキュレートの構造は、微細な平面六角形のグラファイト構造が集まった構造であり、この端の部分は炭素結合数が減少するため、結合の π 電子密度が平面部分よりも高くなる。この

ため、親電子性の活性酸素 O^+ は、電子密度の高い部分に引き寄せられて炭素結合を攻撃し、酸化していくものと考えられる。即ち、グラファイト構造を有するパティキュレートは、本質的に親電子性の活性酸素による酸化を受けやすく、したがって、活性酸素を多量に生成することが低温でのパティキュレート酸化を促進するものと考えられる。

図面の簡単な説明

図1(a)は、本発明の触媒が担持されたモノリスフィルタの壁断面の模式図である。

図1(b)は、本発明の触媒が担持されたモノリスフィルタの断面の模式図である。

図2(a)は、本発明の触媒が担持された状態を示すコート層内部の模式図である。

図2(b)は、本発明の触媒が担持された状態を示すコート層内部の模式図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のパティキュレート浄化触媒の一方を構成するNO酸化触媒は、酸性質の担体の上に、白金、金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム等のNO酸化性能を有する触媒成分が担持されてなる。この酸性質担体には、シリカ、シリカーアルミナ、及び SiO_2/Al_2O_3 比が40以上のゼオライトのような均一成分の粒子からなる粉末が挙げられる。

また、この酸性質担体は、ジルコニアやアルミナのような弱酸性又は両性の粒子に酸性物質のタングステン酸やアンチモン酸を被覆等によって担持したタングステン酸/ジルコニア、アンチモン酸/

アルミナ等であることもできる。これらは、例えば、タングステン酸の前駆体のメタタングステン酸アンモニウム水溶液やアンチモン酸の前駆体の硫酸アンチモン水溶液に、ジルコニアやアルミナを浸し、蒸発乾固させた後焼成することによって得ることができる。

そして、このような酸性質担体上に、白金等の触媒成分を、蒸発乾固法、沈殿法、吸着法、イオン交換法、還元析出法等によって担持することができる。

本発明のバティキュレート浄化触媒の他方を構成する NO_2 分解触媒は、触媒成分が第2担体に担持されてなる。この触媒成分は、遷移金属の群から任意に選択されることができ、鉄、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、バナジウム、イットリウム、亜鉛、ニオブ、モリブデン等が挙げられる。

また、 NO_2 分解触媒の触媒成分は、アルカリ金属とアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種の金属であることができ、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、バリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等から任意に選択されることができる。

ここで、 NO_2 分解触媒の触媒成分としてアルカリ金属又はアルカリ土類金属を使用する場合、白金、金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、及びこれらの混合物からなる群より選択された貴金属が併せて担持されることより、 NO_2 分解が一層促進されることが見出されている。

NO_2 分解触媒の触媒成分が担持される第2担体は、特に限定する必要はないが、好ましくは、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、アルミナ、シリカ等の弱酸性又は両性のものから選択される。

NO_2 分解触媒の触媒成分を第2担体に担持するには、 NO 酸化

触媒と同様に、例えば、触媒成分の溶液を用い、蒸発乾固法、沈殿法、吸着法、イオン交換法、還元析出法によって行うことができる。

本発明のパティキュレート浄化触媒を構成する成分の割合としては、限定されるものではないが、重量割合で、 NO 酸化触媒/ NO_2 分解触媒の比は $1/6 \sim 6/1$ 、好ましくは $1/3 \sim 3/1$ である。また、 NO 酸化触媒に含まれる触媒成分は、酸性質担体の 100 質量部あたり $0.5 \sim 10$ 質量部が好ましく、より好ましくは $1.5 \sim 3$ 質量部である。また、 NO_2 分解触媒に含まれる触媒成分は、第2担体の 100 質量部あたり $1 \sim 40$ 質量部が好ましく、より好ましくは $2 \sim 10$ 質量部である。

こうした本発明のパティキュレート酸化触媒は、パティキュレートフィルタ上に担持され、パティキュレートフィルタ上に捕集されたパティキュレートの連続的酸化を促進することができる。

このパティキュレートフィルタは、例えば、コージェライト製のモノリスフィルタであることができ、図1に本発明の触媒が使用される態様を示している。

この態様において、本発明の NO 酸化触媒と NO_2 分解触媒は、モノリスフィルタの壁柱を被覆するコート層として存在する。このコート層の中で、 NO 酸化触媒と NO_2 分解触媒は、図2(a)に示したように、ランダムに混在した状態で存在することができ、あるいは、図2(b)に示したように、それぞれが層を形成した状態で存在することもできる。

実施例

— NO 酸化性能の担体による効果—

担体として、タングステン酸/ ジルコニア (WO_3 / ZrO_2)

、シリカ、シリカーアルミナ、MF I 型ゼオライト ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 40$)、脱アルミ Y 型ゼオライト ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 200$)、 γ -アルミナ、ジルコニア、Ba/ γ -アルミナを用意し、それぞれの担体をモノリス基材にコーティングした後、ジニトロンジアンミン Pt 溶液で担体を含浸し、乾燥・仮焼成の後、 650°C で 1 時間焼成し、それぞれの担体にモノリス基材 1 リットルあたり 2 g の Pt を担持した触媒を得た。

ここで、 $\text{WO}_3 / \text{ZrO}_2$ は下記の実施例 1 の方法により作成した NO 酸化触媒の担体である。また、Ba/ γ -アルミナは比較例 1 の方法により作成した担体である。

これらの触媒に、下記の組成のガスを流し、 200°C と 250°C のガス温度における $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ の酸化率を測定した。その結果を表 1 に示す。

ガス組成：NO 250 ppm + SO_2 1 ppm + H_2O 5% + C_2H_6 6% + O_2 6% (残余：窒素)

表 1. NO 酸化性能の比較

触媒担体	NO 酸化率 (%)	
	200°C	250°C
$\text{WO}_3 / \text{ZrO}_2$	6.4	9.3
シリカ	4.5	9.2
シリカーアルミナ	3.4	9.2
MF I ゼオライト	6.6	9.2
Y 型ゼオライト	6.2	9.3
γ -アルミナ	1.5	9.0
ジルコニア	1.7	9.0
Ba/ γ -アルミナ	8.5	2.0

触媒成分：Pt 2 g / 1 L モノリス

表 1 に示した結果より、酸性質担体の $\text{WO}_3 / \text{ZrO}_2$ 、シリカ、シリカーアルミナ、MF I 型ゼオライト、脱アルミ Y 型ゼオライトは、 γ -アルミナ (両性)、ジルコニア (弱酸性)、Ba/ γ -

アルミナ（塩基性）に比較して、 200°C におけるNO酸化率が顕著に高いことが分かる。ここで、Ba/γ-アルミナのNO酸化率が極めて低い理由は、塩基性のBaがPtの酸化能を阻害するためと考えられる。

実施例 1

水酸化ジルコニウム粉末91質量部に WO_3 換算濃度で50質量%のメタタングステン酸アンモニウム水溶液を20質量部加え、混合した後、終夜にわたって 80°C で乾燥し、次いで 650°C で2時間焼成して、タングステン酸/ジルコニア（ WO_3/ZrO_2 ）粉末を得た。

一方、γ-アルミナ粉末100質量部に、40質量%の酢酸バリウム水溶液85質量部を加え、混合した後、終夜にわたって 80°C で乾燥し、次いで 500°C で1時間焼成して、Ba/γ-アルミナ粉末を得た。

これらの WO_3/ZrO_2 粉末100質量部、Ba/γ-アルミナ粉末100質量部に、濃度40質量%の硝酸アルミニウム溶液60質量部、セリア-ジルコニア粉末40質量部、及び水200質量部を添加し、8時間にわたってボールミル中で混合した。

得られたスラリーをモノリス基材上に塗布し、乾燥した後、 650°C で1時間にわたって焼成し、モノリス基材上に WO_3/ZrO_2 粉末とBa/γ-アルミナ粉末を含む層を形成した。

次いで、この層にジニトロソジアンミンPt水溶液を含浸し、さらに、硝酸Rh水溶液を含浸して、 500°C で1時間にわたって焼成し、モノリス基材1リットルあたり2gのPtと0.1gのRhを担持した本発明の触媒を得た。

実施例 2

実施例1と同様にして WO_3/ZrO_2 粉末を得た。

一方、 γ -アルミナ粉末 100 質量部に対して Fe として 5 質量部を含浸した後、終夜にわたって 80℃ で乾燥し、次いで 500℃ で 1 時間焼成して、Fe/ γ -アルミナ粉末を得た。

これらの WO_3 / ZrO_2 粉末 100 質量部、Fe/ γ -アルミナ粉末 100 質量部に、実施例 1 と同様にして、硝酸アルミニウム溶液 60 質量部、セリア-ジルコニア粉末 40 質量部、及び水 200 質量部を添加し、8 時間にわたってボールミル中で混合した。

得られたスラリーをモノリス基材上に塗布し、乾燥した後、650℃ で 1 時間にわたって焼成し、モノリス基材上に WO_3 / ZrO_2 粉末と Fe/ γ -アルミナ粉末を含む層を形成した。

次いで、実施例 1 と同様にして、ジニトロンジアンミン Pt 水溶液と硝酸 Rh 水溶液を含浸して、500℃ で 1 時間にわたって焼成し、モノリス基材 1 リットルあたり 2 g の Pt と 0.1 g の Rh を担持した本発明の触媒を得た。

比較例 1

γ -アルミナ粉末 100 質量部に、40 質量%の酢酸バリウム水溶液 85 質量部を加え、混合した後、終夜にわたって 80℃ で乾燥し、次いで 500℃ で 1 時間焼成して、Ba/ γ -アルミナ粉末を得た。

この Ba/ γ -アルミナ粉末 100 質量部に、濃度 40 質量%の硝酸アルミニウム溶液 30 質量部、セリア-ジルコニア粉末 20 質量部、及び水 100 質量部を添加し、8 時間にわたってボールミル中で混合した。

得られたスラリーをモノリス基材上に塗布し、乾燥した後、650℃ で 1 時間にわたって焼成し、Ba/ γ -アルミナ粉末を含む層を形成した。

次いで、この層にジニトロンジアンミン Pt 水溶液を含浸し、さ

らに、硝酸Rh水溶液を含浸して、500℃で1時間にわたって焼成し、モノリス基材1リットルあたり2gのPtと0.1gのRhを担持した比較例の触媒を得た。

比較例2

シリカ粉末100質量部に、濃度40質量%の硝酸アルミニウム溶液30質量部、セリア-ジルコニア粉末20質量部、及び水100質量部を添加し、8時間にわたってボールミル中で混合した。

得られたスラリーをモノリス基材上に塗布し、乾燥した後、650℃で1時間にわたって焼成し、シリカ粉末を含む層を形成した。

次いで、この層にジニトロソジアンミンPt水溶液を含浸し、さらに、硝酸Rh水溶液を含浸して、500℃で1時間にわたって焼成し、モノリス基材1リットルあたり2gのPtと0.1gのRhを担持した比較例の触媒を得た。

なお、この酸性質担体シリカの上にPtとRhが担持された触媒は、NO酸化によるNO₂生成を上流側で行い、下流側でパティキュレートを燃焼させる方式を比較試験するためのものである。

—NO₂分解性能の比較—

上記の実施例1～2と比較例1～2の触媒についてNO₂がNOに分解される割合を、ディーゼルエンジンの排気ガスを用いて測定した。運転条件は、リーン（空燃比＝3.0）とリッチ（空燃比＝1.4）をそれぞれ30秒間と1秒間の時間で繰り返す条件とし、NO₂分解率はリーン条件下の下記排気ガス組成で測定した。その結果を表2に示す。ここで、比較例2の触媒は、その触媒の下流にパティキュレートが堆積したモノリスフィルタ（触媒なし）を設けて、そのモノリスフィルタの出口でNO₂分解率を測定した。

ガス組成：NO 250 ppm + SO₂ 1 ppm + H₂O 5% + CO 6% + O₂ 6% （残余：窒素）

表 2. NO₂ 分解性能の比較

	触媒		NO ₂ 分解率 (%)	
	NO酸化触媒	NO ₂ 分解触媒	200°C	250°C
実施例 1	Pt/WO ₃ /ZrO ₂	Pt/Ba/γ-Alミナ	85	94
実施例 2	Pt/WO ₃ /ZrO ₂	Fe/γ-Alミナ	88	90
比較例 1	Pt/Ba/γ-Alミナ		78	88
比較例 2	上流Pt/シリカ+モノリス Pt/Ba/γ-Alミナ	上流Pt/シリカ+モノリス Pt/Ba/γ-Alミナ	2.1	3.5

触媒成分: (Pt 2g + Rh 0.1g) / 1Lモノリス

表 2 に示した結果より、本発明の触媒は、300℃を下回る温度でも、非常に高いNO₂ 分解性能を示すことが分かる。一方、γ-アルミナ担体上にPt とBa が共存する比較例 1 では、本発明の触媒を若干下回るNO₂ 分解性能している。また、比較例 2 の触媒は、NO₂ 分解性能は殆ど皆無である。この理由は、モノリスフィルタに触媒が担持されていない構造のためと考えられる。

ーパティキュレートの酸化速度の比較ー

上記の実施例 1 ～ 2 と比較例 1 ～ 2 の触媒についてパティキュレートの酸化速度を、ディーゼルエンジンの排気ガスを用いて測定した。運転条件はリーン（空燃比＝30）の連続条件とし、パティキュレートを含む下記の排気ガスを触媒を担持したパティキュレートフィルタに導き、フィルタの圧力損失が平衡になる条件のパティキュレート供給速度よりパティキュレートの燃焼速度を求めた。その結果を表 3 に示す。

ガス組成：NO₂ 50 p p m + SO₂ 1 p p m + H₂ O 5 % + C
O₂ 6 % + O₂ 6 % （残余：窒素）

表 3. パテイクュレート (PM) の燃焼速度の比較

	触媒		PM燃焼速度 (mg/sec/L)	
	NO酸化触媒	NO ₂ 分解触媒	200°C	250°C
実施例 1	Pt WO ₃ ZrO ₂	Pt Ba γ-Alミナ	0.01	0.12
実施例 2	Pt WO ₃ ZrO ₂	Pt γ-Alミナ	0.04	0.11
比較例 1	Pt/Ba/γ-Alミナ		0.012	0.05
比較例 2	上流Pt/シリカ+モノリスファイバ		0.002	0.006

触媒成分: (Pt 2g + Rh 0.1g) / 1Lモノリス

表 3 に示した結果より、本発明の触媒は、比較例 1 の触媒よりも顕著にパティキュレート酸化速度が高く、NO 酸化触媒と NO₂ 分解触媒が共存する本発明の触媒のパティキュレート酸化に及ぼす効果は明らかである。また、比較例 1 の触媒は、表 2 に示すように NO₂ 分解性能は高いが、パティキュレート酸化速度は本発明の触媒に対して低い。このことは、表 1 に示した NO 酸化能力が、低温における活性酸素生成の 1 つの因子となっており、パティキュレートの酸化にとって重要であることを示していると考えられる。

また、比較例 2 は、極めて低い酸化速度を呈しているが、この理由は、単に上流側から NO₂ を供給しても、NO₂ 分解触媒が存在しないことから活性酸素が放出されず、NO₂ とパティキュレートの反応性によってのみ酸化が進行しているためと考えられる。本発明では、NO の酸化と NO₂ の分解が触媒内で繰り返し進行することにより、低温で多量の活性酸素が生成されるため、パティキュレートの酸化速度が著じるしく向上したものと考えられる。

産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明はディーゼル機関のから排出されるパティキュレートを従来よりも格段に低い温度で燃焼させることができるという効果を有する。

請 求 の 範 囲

1. 触媒成分が酸性質の第1担体に担持されてなるNO酸化触媒、及び触媒成分が第2担体に担持されてなるNO₂分解触媒、を含んでなることを特徴とするパティキュレート燃焼触媒。

2. 前記NO酸化触媒が、白金、金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、及びこれらの混合物からなる群より選択された触媒成分が、シリカ、シリカーアルミナ、SiO₂/Al₂O₃比が40以上のゼオライト、タングステン酸/ジルコニア、アンチモン酸/アルミナ、及びこれらの混合物からなる群より選択された酸性質の第1担体に担持されてなる請求項1に記載のパティキュレート燃焼触媒。

3. 前記NO₂分解触媒が、遷移金属の群から選択された触媒成分が、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、アルミナ、シリカ、及びこれらの混合物からなる群より選択された第2担体に担持されてなる請求項1又は2に記載のパティキュレート燃焼触媒。

4. 前記NO₂分解触媒が、アルカリ金属とアルカリ土壌から選択された少なくとも1種の金属と、白金、金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、及びこれらの混合物からなる群より選択された触媒成分が、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、アルミナ、シリカ、及びこれらの混合物からなる群より選択された第2担体に担持されてなる請求項1又は2に記載のパティキュレート燃焼触媒。



Fig. 1(a)

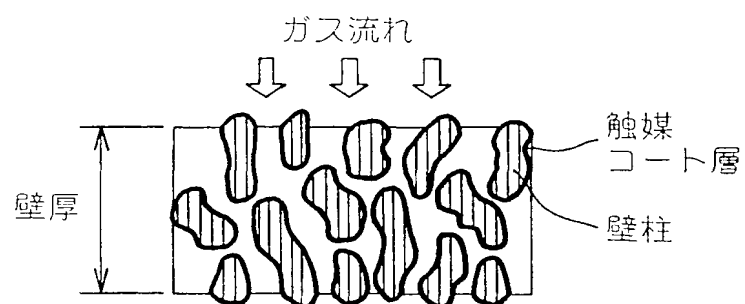


Fig. 1(b)

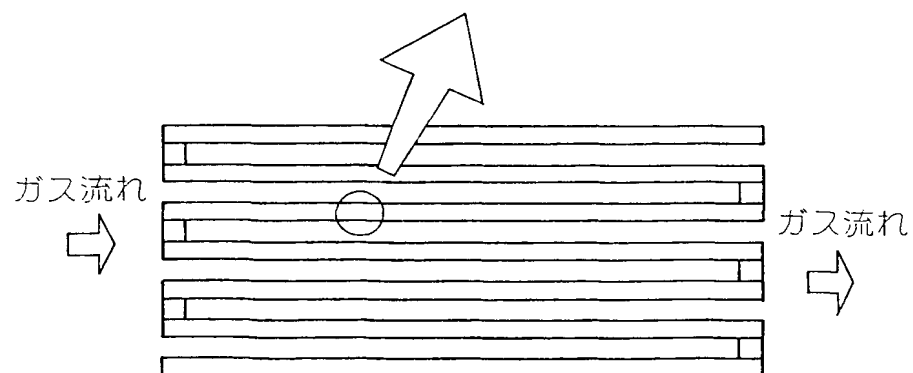




Fig.2(a)

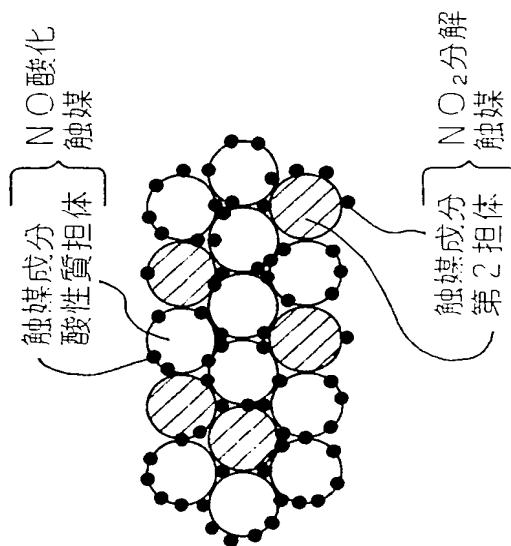
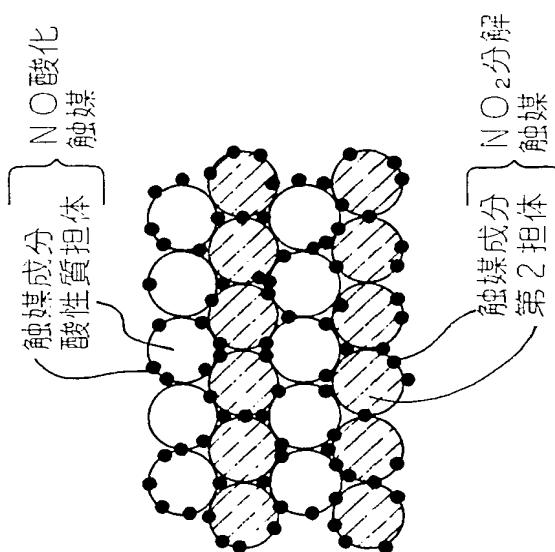


Fig.2(b)





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J23/64, 23/89, B01D53/94, F01N3/02, 3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J21/00-37/36, E01D53/94, F01N3/02, 3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX EA	JP 2001-205109 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Par. Nos. [0004], [0015], [0016] (Family: none)	1, 2 3, 4
X A	JP 10-118454 A (Hino Motors, Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claims; Par. Nos. [0001], [0036], [0015] (Family: none)	1-3 4
Y A	US 4902487 A1 (Johnson Matthey, Inc.), 20 February, 1990 (20.02.90), Claims; column 2, line 68 to column 3, line 7 & EP 341832 A2 & JP 01-318715 A	1, 2 3, 4
Y A	JP 9-323039 A (Sekiyu Sangyo Kasseika Center), 16 December, 1997 (16.12.97), Par. No. [0011] (Family: none)	1, 2 3, 4
X	EP 1004347 A2 (Degussa-Hüls Aktiengesellschaft), 31 May, 2000 (31.05.00), Claims; Par. Nos. [0001], [0033], [0043]; working example & DE 19854794 A & JP 2000-157370 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 October, 2001 (15.10.01)Date of mailing of the international search report
23 October, 2001 (23.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



.

.

.

.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/06351

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J23/64, 23/89, B01D53/94, F01N3/02, 3/10

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J21/00-37/36, B01D53/94, F01N3/02, 3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPI/L(DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2001-205109 A (住友金属鉱山株式会社) 31.7月.2001(31.07.0	1, 2
EA	1) 【0004】 【0015】 【0016】 (ファミリーなし)	3, 4
X	JP 10-118454 A (日野自動車工業株式会社) 12.5月.1998	
A	(12.05.98), 請求の範囲、【0001】 【0006】 【0015】 (ファミリー	1-3
	なし)	4
Y	US 4902487 A1 (ジョンソン マセイ インコーポレーテッド) 20.	1, 2
A	02月.1990 (20.20.90) 請求の範囲、第2欄68行-第3欄7行 &	3, 4
	EP 341832 A2 & JP 01-318715 A	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「B」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 15.10.01

国際調査報告の発送日
 23.10.01

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 梶田 えい子
 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 9-323039 A (財団法人石油産業活性化センター) 16.12月.1997 (16.12.97) 【0011】 (ファミリーなし)	1, 2 3, 4
X	EP 1004347 A2 (デグサーヒュルス アクチェンゲゼルシャフト) 31.05月.2000(31.05.00) 請求の範囲、 [0001] [0033] [0043] 実施 例 & DE 19354794 A & JP 2000-157870 A	1-4

E P • U S

P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 J 7 3 4 - P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 1 / 0 6 3 5 1	国際出願日 (日.月.年) 2 3 . 0 7 . 0 1	優先日 (日.月.年) 2 4 . 0 7 . 0 0
出願人(氏名又は名称) トヨタ自動車株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 2 (a) 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl.⁷ B01J23/64, 23/89, B01D53/94, F01N3/02, 3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B01J21/00-37/36, B01D53/94, F01N3/02, 3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPI/L(DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX EA	JP 2001-205109 A (住友金属鉱山株式会社) 31.7月.2001(31.07.01) 【0004】 【0015】 【0016】 (ファミリーなし)	1, 2 3, 4
X A	JP 10-118454 A (日野自動車工業株式会社) 12.5月.1998 (12.05.98), 請求の範囲、【0001】 【0006】 【0015】 (ファミリーなし)	1-3 4
Y A	US 4902487 A1 (ジョンソン マセイ インコーポレーテッド) 20.02月.1990 (20.20.90) 請求の範囲、第2欄68行-第3欄7行 & EP 341832 A2 & JP 01-318715 A	1, 2 3, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 15.10.01

国際調査報告の発送日
 23.10.01

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 繁田 えい子

4G 9342
 印

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 9-323039 A (財団法人石油産業活性化センター) 16. 12月. 1997 (16. 12. 97) 【0011】 (ファミリーなし)	1, 2 3, 4
X	EP 1004347 A2 (デグサーヒュルス アクチェンゲゼルシャフト) 31. 05月. 2000 (31. 05. 00) 請求の範囲、 [0001] [0033] [0043] 実施 例 & DE 19854794 A & JP 2000-157870 A	1-4

